

0716695-1

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Резюме

ЮСУПОВ Роман Валерьевич

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПАР ИОНОВ Cr^{3+} - Cr^{2+} В КРИСТАЛЛЕ KZnF_3
МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

01.04.07. - физика твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2000

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947686

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и
радиоспектроскопии Казанского государственного университета

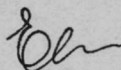
Научные руководители	— кандидат физико-математических наук, доцент Силкин Н.И.
	— кандидат физико-математических наук, с.н.с. Никитин С.И.
Научный консультант	— доктор физико-математических наук, профессор Еремин М.В.
Официальные оппоненты	— доктор физико-математических наук, профессор Голенищев-Кутузов В.А.
	— кандидат физико-математических наук, с.н.с. Шегеда А.М.
Ведущая организация	— Уральский государственный университет, г.Екатеринбург

Защита состоится "15" июня 2000 г. в 14³⁰ час. на заседании
диссертационного совета Д053.29.02. при Казанском государственном
университете (420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке университета.

Автореферат разослан "12" мая 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, профессор



М.В.Еремин

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Концентрированные магнетики с переменной валентностью, такие, например, как $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, NaV_2O_5 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ находятся в настоящее время в центре внимания физики сильно-коррелированных электронных систем. В основе микроскопических теорий таких соединений лежат представления о двойном обмене и сильном электронно-колебательном взаимодействии. Однако в настоящее время остро ощущается дефицит экспериментальных исследований, которыми однозначно определялись бы величины основных микропараметров этих теорий – интеграла переноса электрона, констант ян-теллеровской связи, энергии локализации и энергии переноса заряда.

Известно, что спектроскопические исследования пар обменно-связанных ионов одинаковой валентности явились в свое время источником прямой информации о механизмах обменного взаимодействия в диэлектриках, определяющих их энергетическую структуру [1]. В этой связи, можно надеяться, что исследование пар ионов переменной валентности окажется не менее полезными.

Парные центры $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$, образующиеся в кристаллах KZnF_3 при их активации ионами Cr^{3+} и Cr^{2+} в значительных концентрациях (>1 ат.%), являются хорошим модельным объектом в силу высокой симметрии кристалла. С другой стороны, ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} имеют те же электронные конфигурации (d^3 и d^4 , соответственно), что и ионы Mn^{4+} и Mn^{3+} , и таким образом исследования пар $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ могут пролить свет на физическую суть зарядово-спиновой динамики в концентрированных соединениях переходных металлов с переменной валентностью, таких, в частности, как $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Научная новизна. В настоящей работе впервые выполнены систематические экспериментальные и теоретические исследования парных центров $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 . Так, пьезоспектроскопическими экспериментами показано, что наблюдаемый оптический спектр принадлежит паре ионов, расположенных в соседних элементарных ячейках, расположенных вдоль оси C_4 кристалла. Исследованиями эффекта Штарка на линиях поглощения парного центра установлено, что пара имеет электрический дипольный момент, что говорит о существенной локализации избыточного заряда на одном из ионов пары, адиабатический потенциал парного центра имеет двукратный вид. В УФ-области спектра обнаружена полоса поглощения,

соответствующая интервалентному переходу, что позволило оценить энергию локализации электрона (аналог поляронного сдвига). Проведена идентификация всех наблюдаемых линий в спектре поглощения пары, рассчитаны относительные вероятности переходов и их частоты. Обнаружено, что локализация избыточного положительного заряда на ионе Cr^{3+} приводит к образованию локальной колебательной моды. Определены частоты локальных колебаний в основном и возбужденных состояниях парного центра. Анализ температурной зависимости линий поглощения и их структуры позволил определить параметры обменного взаимодействия в основном и возбужденных состояниях, также сделана оценка интеграла переноса e_g -электрона.

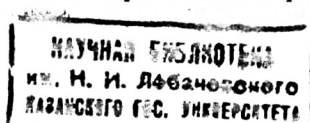
Основными целями настоящей работы является:

1. Проведение детальных исследований парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 методами оптической спектроскопии.
2. Построение микроскопической модели парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 , интерпретация на базе этой модели полученных экспериментальных результатов, определение энергетической структуры основного и возбужденных состояний парного центра.
3. Исследование роли электронно-колебательного взаимодействия в парном центре смешанной валентности.
4. Определение величин параметров электронно-колебательного и обменного взаимодействий.

Практическая значимость настоящей работы заключается в определении величин основных параметров микротeorии – интеграла переноса электрона и энергии переноса заряда в комплексе со смешанной валентностью. Результаты настоящей работы могут быть также использованы при анализе спектроскопических данных хромсодержащих материалов квантовой электроники.

Автор защищает:

1. Результаты экспериментальных исследований парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 методами оптической спектроскопии.
2. Микроскопическую модель парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$.
3. Интерпретацию полученных экспериментальных результатов.



4. Анализ роли электронно-колебательного взаимодействия в парном центре смешанной валентности с миграцией заряда между ионами.
5. Определение основных фундаментальных характеристик комплекса – интеграла переноса электрона и энергии переноса заряда между ионами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международной школе "4th International School on Excited States of Transition Elements" (Душники Здрой, Польша, 6-12 сентября 1997 года), Первой региональной молодежной научной школе "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия" (Казань, 20-22 ноября 1997 года), Итоговой научной конференции Казанского государственного университета за 1997 год, XVI Международной школе-семинаре "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (Москва, 23-26 июня 1998 года), XIV Международном симпозиуме "Electron-Phonon Dynamics and Jahn-Teller Effect" (Эриче, Италия, 7-13 июля 1998 года), Второй объединенной международной конференции по магнитоэлектронике (Екатеринбург, 15-18 февраля 2000 года).

Публикации. Основное содержание работы отражено в восьми публикациях.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность проблемы, научная и практическая значимость работы, формулируются цели исследований.

Первая глава посвящена краткому обзору основных представлений об обменном взаимодействии переходных ионов в диэлектриках: затрагиваются основы теории сверхобменного взаимодействия Андерсона, рассматривается механизм и приближения, в рамках которых получены основные результаты по двойному обмену. Обсуждается возможность включения в рассмотрение сильного электронно-колебательного взаимодействия. Для учета электронно-колебательного взаимодействия привлечена двухузловая модель с миграцией заряда, введенная в теории поляронов малого радиуса (модель Холстейна-Фирсова) [2].

Поясняется, что в обменно-связанных парах ионов смешанной валентности в диэлектрических кристаллах эффективность кинетического обмена в основном состоянии зависит от соотношения величин интеграла переноса электрона t и электронно-колебательного взаимодействия,

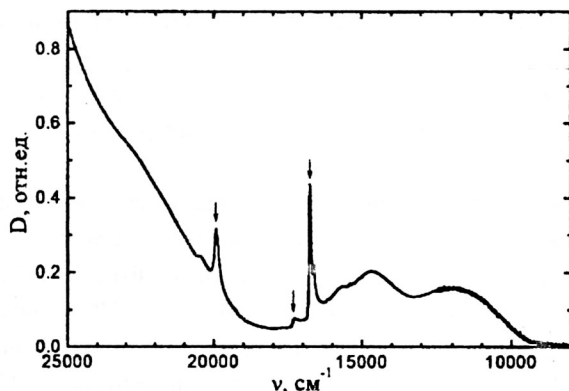


Рис.1. Спектр поглощения кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$ при $T=300\text{ K}$. Стрелками обозначены линии, отнесенные в [3] к парным центрам $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$.

характеризуемого произведением Vq_0 , где V – константа ян-теллеровской связи, а q_0 – нормальная координата, отвечающая минимуму адиабатического потенциала пары. Так, при $\hbar \gg Vq_0$ реализуется случай двойного обмена, энергетические уровни в основном состоянии эквидистантны, адиабатический потенциал имеет один минимум при $q_0=0$, избыточный заряд в паре делокализован между ионами.

При $\hbar < Vq_0$ эффективный обмен соответствует ферромагнитному суперобмену, схема уровней энергии в основном состоянии определяется правилом интервалов Ланде, роль энергии кулоновского отталкивания в теории суперобмена Андерсона начинает играть величина Vq_0 , соответствующая энергетическому зазору между нижним и верхним листами двуянного адиабатического потенциала. Избыточный заряд при этом преимущественно локализован на одном из ионов пары.

Обзор заканчивается постановкой задачи.

Вторая глава посвящена краткому рассмотрению используемых экспериментальных методик и описанию экспериментальных установок, большая часть которых была создана либо существенно модифицирована автором.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований пары ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 методами оптической спектроскопии, а также приводятся их анализ и интерпретация.

Итак, в работе [3] сообщалось о наблюдении в спектре кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$ (рис.1) узких интенсивных линий поглощения, отнесенных на

основании линейной зависимости их интенсивности от произведения концентраций ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} в кристаллах к парным центрам смешанной валентности $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$.

Для дальнейшего анализа нами были предприняты экспериментальные исследования, направленные на определение микроструктуры парных центров $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$.

Кристалл KZnF_3 имеет структуру перовскита, пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Для анизотропных центров в кубических кристаллах имеет место ориентационное вырождение. Для исследования симметрии таких центров применяются спектроскопические методики с приложением внешних полей – одноосного давления, магнитного или электрического поля. Нами использовалась пьезоспектроскопическая методика [4]. Расщепления регистрировались по сигналу линейного дихроизма поглощения.

Спектры поглощения и пьезодихроизма в области линии с $\nu_{\text{max}}=16720\text{ см}^{-1}$ при приложении давления $\text{P}||\text{C}_4$ и $\text{P}||\text{C}_2$ при наблюдении вдоль оси C_4

представлены на рис.2, а, б и в, соответственно. Сигнал дихроизма наблюдается при $\text{P}||\text{C}_4$ и не наблюдается при $\text{P}||\text{C}_2$. Аналогичная картина наблюдается и на линии с $\nu_{\text{max}}=19880\text{ см}^{-1}$. Этот факт однозначно говорит о том, что расщепление линий происходит за счет снятия ориентационного вырождения. Так, если бы линия поглощения парного центра расщеплялась за счет снятия собственного вырождения при $\text{P}||\text{C}_4$, то она также расщеплялась бы и при $\text{P}||\text{C}_2$. Таким образом, приходим к заключению, что парный центр $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 имеет тетрагональную симметрию,

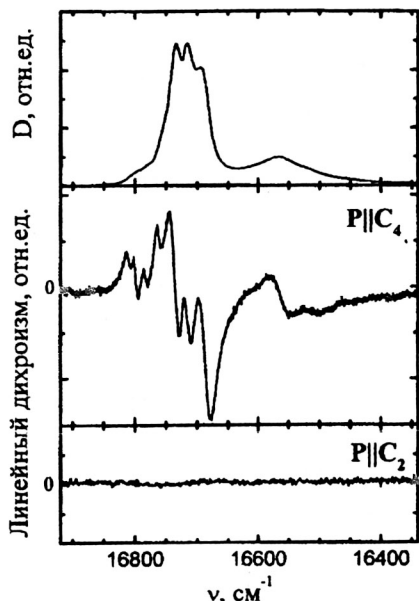


Рис.2. Спектры поглощения (а) и пьезодихроизма (б, в) кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$, $T=77\text{ К}$, $P=150\text{ МПа}$.

ионы хрома находятся в соседних элементарных ячейках, расположенных вдоль оси C_4 кристалла.

Согласно результатам исследований методом ЭПР [5], при активации кристаллов $KZnF_3$ ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} замещают в решетке ионы Zn^{2+} . При этом вследствие гетеровалентного замещения и различных вариантов зарядовой компенсации образуются центры ионов Cr^{3+} кубической, тригональной, моноклинной и тетрагональной симметрии, причем соотношение числа центров различной симметрии составляет куб.:триг.:монокл.:тетр.=16:12.5:2.2:1 и примерно сохраняется при изменении концентраций ионов Cr^{3+} в кристаллах.

Факт, что симметрия парного центра $Cr^{3+}-Cr^{2+}$ тетрагональная, говорит о том, что центр образуется без локальной компенсации заряда. Единственным вариантом локальной компенсации, согласующимся с полученными результатами, может быть дефект, расположенный на оси C_4 , совпадающей с осью пары. Однако, образование центров ионов Cr^{3+} тетрагональной симметрии, подразумевающих либо вакансию в позиции иона Zn^{2+} , либо замещение иона Zn^{2+} ионом K^+ в соседней элементарной ячейке, как видно, наименее вероятно, и непонятно преимущество такого варианта зарядовой компенсации при образовании пары $Cr^{3+}-Cr^{2+}$ перед другими возможными. Подобный комплекс является идеальным объектом для реализации двойного обмена, поскольку кристаллографические позиции, занимаемые ионами хрома, являются полностью эквивалентными.

Исследования симметрии парного центра $Cr^{3+}-Cr^{2+}$, однако, не дают ответа на вопрос о том, какого типа обменное взаимодействие – двойной обмен или суперобмен – реализуется в основном и возбужденных состояниях данного комплекса. В этой связи были предприняты эксперименты по исследованию эффекта Штарка на линиях поглощения парного центра.

Поскольку линии поглощения имеют сравнительно большую ширину, для исследований электрополевого эффекта использовалась чувствительная дифференциальная методика с приложением переменного электрического поля [6], позволяющая по ходу частотной зависимости дифференциального сигнала пропускания на удвоенной частоте модуляции электрического поля определять вид эффекта – линейен или квадратичен он по полю.

Результаты эксперимента для линии поглощения с $\nu_{max}=16720\text{ см}^{-1}$ представлены на рис.3 (электрическое поле E прикладывалось параллельно оси C_4 кристалла). Видно, что при поляризации проходящего через образец света $E||E$ наблюдается дифференциальный сигнал, соответствующий форме второй

производной от линии поглощения. При поляризации света $E \parallel \epsilon$ сигнал на частоте 2ω не наблюдался.

На линии с $\nu_{\max}=19880$ см^{-1} в электрическом поле до 150 кВ/см как в поляризации $E \parallel \epsilon$, так и при $E \perp \epsilon$ дифференциальный сигнал не наблюдался. Этот факт предположительно можно объяснить тем, что данная линия имеет меньшую интенсивность и большую ширину. Если предположить, что расщепления линий с $\nu_{\max}=19880$ см^{-1} и $\nu_{\max}=16720$ см^{-1} в электрическом поле примерно одинаковы по величине, то амплитуда дифференциального сигнала на линии с $\nu_{\max}=19880$ см^{-1} должна быть на порядок меньше, чем на линии с $\nu_{\max}=16720$ см^{-1} .

Наблюдение сигнала на удвоенной частоте модуляции электрического поля, по форме совпадающего со второй производной от спектра поглощения, однозначно свидетельствует о проявлении линейного эффекта Штарка. Линейный характер эффекта Штарка говорит об отсутствии центра инверсии в парном центре. На основании этого можно сделать вывод о значительной степени локализации избыточного электрона и, соответственно, о том, что адиабатический потенциал пары в основном состоянии имеет двуямный вид.

Далее были выполнены исследования поглощения кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$ в ультрафиолетовой области спектра. Исследования спектров поглощения беспримесных кристаллов KZnF_3 и кристаллов, активированных только ионами Cr^{3+} , показали, что присутствие именно ионов двухвалентного хрома приводит к интенсивному поглощению в этой области спектра. Спектры поглощения двух образцов, сильно различающихся концентрациями ионов Cr^{3+} , показаны на рис.4, а и б. Концентрации активаторов в кристаллах составляют

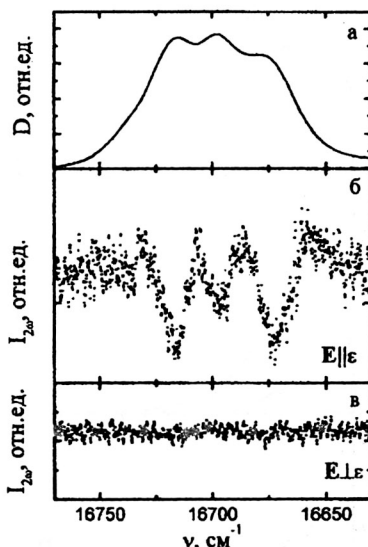


Рис.3. Спектры поглощения (а) и дифференциального сигнала пропускания (б, в) на линии поглощения пары $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ с $\nu_{\max}=16720$ см^{-1} , $T=77$ К, $\epsilon \parallel \text{C}_4$, $\epsilon=120$ кВ/см.

$n(\text{Cr}^{3+})=1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n(\text{Cr}^{2+})=9.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n(\text{Cr}^{3+})=1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n(\text{Cr}^{2+})=7.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Концентрации определялись по интенсивностям полос поглощения одиночных ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , используя определенные ранее сечения поглощения на этих полосах.

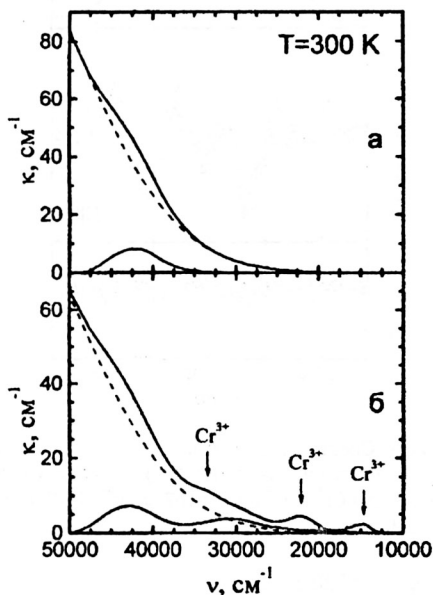


Рис.4. Спектры поглощения кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$ с малой (а) и большой (б) концентрацией парных центров $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$.

Присутствующие в спектрах обоих кристаллов полосы поглощения – интенсивную с $\nu_{\text{max}} > 50000 \text{ см}^{-1}$ (показана пунктиром) и полосу с $\nu_{\text{max}} \sim 42000 \text{ см}^{-1}$, следуя [7], мы относим к межконфигурационным переходам $3d \rightarrow 4p$ и $3d \rightarrow 4s$ одиночного иона Cr^{2+} , соответственно. В спектре кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$, представленном на рис.4, б, со значительно большей, чем в случае рис.4, а, концентрацией ионов Cr^{3+} кроме полос поглощения одиночных ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , появляется полоса поглощения с максимумом $\sim 30800 \text{ см}^{-1}$ и полушириной $\sim 7000 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой полосы коррелирует с интенсивностью узких линий

поглощения парного центра $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$, однако ее интегральная интенсивность намного больше. Данная полоса поглощения интерпретирована нами как полоса переноса заряда, соответствующая франк-кондоновскому переходу между нижним и верхним листами двумного адиабатического потенциала парного центра смешанной валентности (интервалентному переходу). Энергия переноса заряда Vq_0 при расчете кинетического обменного взаимодействия в парном центре смешанной валентности является, как отмечалось выше, аналогом энергии кулоновского отталкивания в теории суперобмена Андерсона.

Итак, на основе описанных экспериментальных исследований можно предложить следующую модель парного центра: ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} находятся в соседних элементарных ячейках, расположенных вдоль тетрагональной оси кристалла, избыточный электрон преимущественно локализован на одном из ионов пары за счет сильного электронно-колебательного взаимодействия; анионное окружение ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} существенно неэквивалентно, что приводит к большой энергии переноса заряда. Обменное взаимодействие осуществляется через промежуточный ион F^- .

Теперь, исходя из предложенной модели, приступим к интерпретации наблюдаемых линий поглощения в спектре пары $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$, рассматривая ее как пару неэквивалентных ионов. Линии поглощения в этом случае соответствуют возбуждению пары через один из ионов, либо через оба сразу. Спектр кристалла в области линий поглощения парного центра ($22000\text{-}15000\text{ см}^{-1}$) приведен на рис.5. К парному центру $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ мы относим линии с максимумами $16720, 19880, 17260, 20140, 16140$ и 19300 см^{-1} , обозначенные на рисунке как линии 1, 2, 1', 2', 1'' и 2'', соответственно.

Наблюдение запрещенных для случая одиночных ионов переходов является характерным явлением в спектроскопии обменно-связанных комплексов и объясняется их подразрешением за счет примешивания иного по четности состояния с переносом заряда [1,8]. Взаимодействие пары обменно-

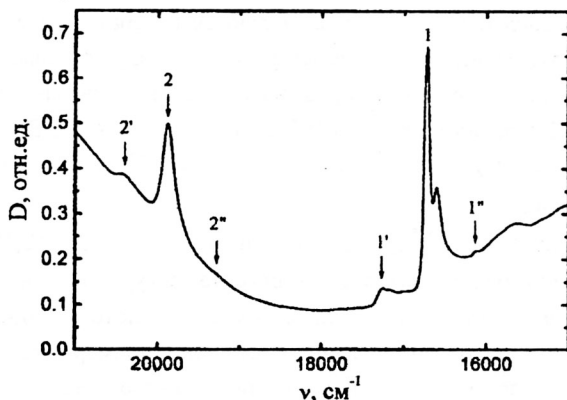


Рис.5. Спектр поглощения кристалла $\text{KZnF}_3\text{:Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$ в области линий парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$, $T=300\text{ K}$.

связанных ионов с электрическим полем световой волны описывается оператором вида

$$\sum (\pi_{ai bj} \mathbf{E})(\mathbf{s}_{ai} \mathbf{s}_{bj}),$$

где $\pi_{ai bj}$ - эффективный дипольный момент перехода [8]:

$$\pi_{ai bj} = -4\langle ai | \mathbf{d} | bj \rangle \frac{t_{ij}}{\Delta E(ai \leftarrow bj)} - 4\langle bj | \mathbf{d} | ai \rangle \frac{t_{ij}}{\Delta E(bj \leftarrow ai)}.$$

Здесь \mathbf{d} - оператор электрического дипольного момента, ai и bj - i -я и j -я одноэлектронные орбитали ионов a и b , соответственно, t_{ij} - интеграл переноса электрона, $\Delta E(ai - bj)$ - энергия переноса заряда.

Анализ вероятностей обменно-дипольных переходов в паре $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ с привлечением соображений о симметрии взаимодействующих электронных орбиталей показывает, что определяющим в механизме разрешения является параметр $\pi_{\nu\nu}$. Линии поглощения 1 и 2 интерпретированы нами как соответствующие чисто электронным переходам из основного $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u)$ состояния в возбужденные $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u^a)$ и $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u^b)$, соответственно. Относительные вероятности переходов между различными состояниями полного спина пары определяются спиновым множителем

$$F(S) = \frac{1}{72} \left(S + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\left(S + \frac{9}{2} \right) \left(\frac{7}{2} - S \right)}$$

и равны

$$W(5/2) \cdot W(3/2) \cdot W(1/2) = 21:16:5.$$

Линии поглощения 1', 2', 1'' и 2'', являются колебательными повторами, отвечающими локальному колебанию фторового октаэдра a_{1g} -симметрии около иона Cr^{3+} . По положению линий определены частоты локальных колебаний в основном и возбужденных $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u^a)$ и $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u^b)$ состояниях комплекса, равные $\hbar\omega_g = 580 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $\hbar\omega_1 = 540 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ и $\hbar\omega_2 = 530 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Основное $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u)$ и возбужденные $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u^a)$ и $\text{Cr}^{3+}(^4\text{A}_2)\text{Cr}^{2+}(^3\text{E}_u^b)$ состояния имеют практически одинаковые электронные конфигурации. Они отличаются главным образом суммарным спином пары, и потому адиабатические потенциалы ее основного и возбужденных состояний примерно одинаковы. Это обстоятельство объясняет малую ширину линий поглощения 1 и 2, а также близкие величины частот локальных колебаний $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$.

Линии поглощения парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 имеют характерную температурную зависимость. Температурная зависимость

интегральной интенсивности линии 1 приведена на рис.6. Линии поглощения 1', 2 и 2' имеют аналогичные температурные зависимости. При $T < 15$ К линии 1, 1', 2 и 2' не наблюдаются. С повышением температуры их интенсивность начинает быстро расти, при $T \sim 150$ К достигает максимума и далее медленно падает.

Вымораживание линий поглощения 1, 1', 2 и 2' парного центра при $T \rightarrow 0$ объясняется тем, что основным состоянием парного центра является состояние полного спина $S=7/2$; в возбужденных состояниях типа $\text{Cr}^{3+}(^4A_2)\text{Cr}^{2+}(^3E_u)$ подуровень с $S=7/2$ отсутствует, при этом правило отбора для электрических дипольных переходов есть $\Delta S=0$.

Сопоставляя определенную выше энергию переноса заряда $\sim 30800 \text{ см}^{-1}$ с имеющимися оценками на интеграл переноса e_g -электрона в кристалле KZnF_3 $t_w \sim 2400 \text{ см}^{-1}$ [9], приходим к заключению, что кинетический обмен между ионами хрома по d_{z^2} -орбиталям будет иметь характер ферромагнитного суперобмена. То есть, структура спиновых подуровней основного состояния подчиняется правилу интервалов Ланде.

Наблюдение в спектре поглощения линий 1" и 2", соответствующих переходам с первого возбужденного колебательного подуровня парного центра, отстоящего от основного на $\hbar\omega_g = 580 \text{ см}^{-1}$, говорит о необходимости учета в

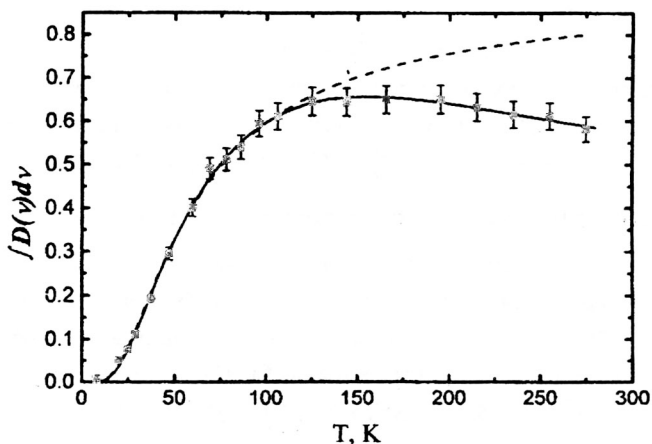


Рис.6. Температурная зависимость интегральной интенсивности линий поглощения 1, 1', 2, 2' парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 .

температурной зависимости интегральной интенсивности линий поглощения 1, 1', 2 и 2' переходов с этого колебательного подуровня. Результат аппроксимации температурной зависимости интегральной интенсивности линий поглощения парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ с учетом предложенной схемы уровней энергии основного состояния, относительных вероятностей переходов и кратностей вырождения уровней показан на рис.6 пунктирной кривой. Как видно, в области температур $T > 120$ К наблюдается резкое расхождение характера аппроксимирующей кривой и экспериментальной зависимости. Это говорит о необходимости учета уровней энергии, связанных, на наш взгляд, с ян-теллеровской природой фрагмента $[\text{CrF}_6]^{4+}$ парного центра. Адиабатический потенциал такого кластера при учете искажений e_g -симметрии имеет три минимума, один из которых в нашем случае понижен за счет наличия иона Cr^{3+} , стабилизирующего искажение вдоль оси пары и, соответственно, электронную орбиталь типа d_{x^2} на ионе Cr^{2+} (ось z совпадает с осью пары). Два других минимума отвечают вытянутому вдоль осей x и y октаэдру ионов F^- и электронным орбитальям d_{x^2} и d_{y^2} . Переходы из таких состояний пары будут запрещены вследствие малой эффективности кинетического обмена; по этой же причине их обменные расщепления будут малы. Поэтому их учет сводится к введению в схему основного состояния 40-кратно вырожденного уровня с энергией Δ_L . Результат аппроксимации представлен на рис.6 сплошной кривой, полученные значения параметров:

$$J = -14.9 \pm 0.4 \text{ см}^{-1}, \Delta_L = 340 \pm 40 \text{ см}^{-1}.$$

Анализ тонкой структуры линии поглощения 1 (рис.7) по температурной зависимости компонент А и В позволяет отнести их к переходам между подуровнями полного спина $|S = 5/2\rangle \rightarrow |S^* = 5/2\rangle$ (А) и $|S = 3/2\rangle \rightarrow |S^* = 3/2\rangle$ и $|S = 1/2\rangle \rightarrow |S^* = 1/2\rangle$ (В). Тонкая структура линий А и В обусловлена совокупным вкладом спин-орбитального взаимодействия и аксиальной компоненты кристаллического поля в возбужденном состоянии $\text{Cr}^{3+}(^4A_2)\text{Cr}^{2+}(^3E_u^a)$. Экспериментальные оценки параметра обменного взаимодействия и константы B_2^0 для состояния $\text{Cr}^{3+}(^4A_2)\text{Cr}^{2+}(^3E_u^a)$ равны:

$$J_1^* = 50 \pm 5 \text{ см}^{-1}, B_2^0(\text{Cr}^{2+}, ^3E_u^a) = -22 \pm 2 \text{ см}^{-1}.$$

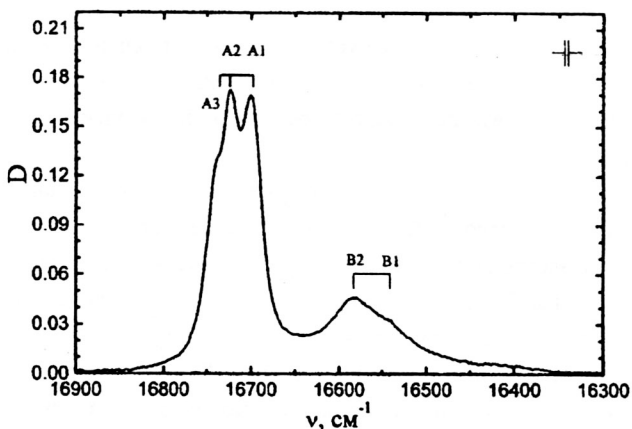


Рис.7. Тонкая структура линии поглощения 1 парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 .

С целью оценки интеграла переноса e_g -электрона между пустой и полузаполненной d_{z^2} -электронными орбиталями ионов хрома в паре $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ был выполнен расчет схемы уровней энергии на основе микротeorии. Расчет выполнялся в пределах следующего набора состояний, перемешиваемых за счет переносов e_g -электрона:

$$\left| {}^4A_2, {}^5E_u \right\rangle, \left| {}^4A_2, {}^3E_u^{a,b} \right\rangle, \left| {}^2E_u, {}^5E_u \right\rangle, \left| {}^2E_u, {}^3E_u^{a,b} \right\rangle,$$

а также состояний, полученных путем перестановки ионов, энергия которых больше исходных на $V_{q0}=30800 \text{ см}^{-1}$. При этом ввиду малости энергии переноса заряда для возбужденных состояний $\left| {}^4A_2, {}^3E_u^{a,b} \right\rangle$, перескоки e_g -электрона учитывались не по теории возмущений, а напрямую. Обменное взаимодействие между остовами ионов учитывалось согласно модели каналов.

Оценка интеграла переноса t_w была получена путем сравнения теоретической и экспериментальной структур энергетических уровней основного состояния. Наилучшее совпадение было получено при $t_w=3550 \pm 200 \text{ см}^{-1}$. При этом обменные параметры в возбужденных состояниях оказались равны:

$$J_1^* = 40 \pm 2 \text{ см}^{-1}, J_2^* = 11.2 \pm 1 \text{ см}^{-1},$$

что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Основные результаты работы

1. Созданы экспериментальные установки для выполнения исследований методами оптической спектроскопии с приложением внешних полей – одноосного давления (пьезоспектроскопический эффект) и электрического поля (эффект Штарка).

2. На основе проведенных спектроскопических исследований парного центра смешанной валентности $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 в поле аксиальной деформации и в электрическом поле предложена микроскопическая модель парного центра: ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} находятся в соседних элементарных ячейках, расположенных вдоль тетрагональной оси кристалла, обменное взаимодействие осуществляется через промежуточный ион F^- , избыточный электрон преимущественно локализован на одном из ионов пары за счет сильного вибронного взаимодействия.

3. В УФ-области спектра кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$ обнаружена полоса поглощения с $\nu_{\text{max}} \sim 30800 \text{ см}^{-1}$ и полушириной $\sim 7000 \text{ см}^{-1}$, отвечающая переходу с переносом заряда катион-катион (интервалентному переходу). Сравнительно большая величина энергии переноса заряда подтверждает вывод о существенной локализации избыточного заряда на одном из ионов пары.

4. На основе анализа вероятностей обменно-дипольных переходов сделана интерпретация всех наблюдаемых в спектре линий поглощения парного центра $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{2+}$. Установлено, что линии поглощения с $\nu_{\text{max}} = 16720 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{max}} = 19880 \text{ см}^{-1}$ соответствуют переходам из основного состояния $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+5} E_u\rangle$ в возбужденные $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+3} E_u^a\rangle$ и $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+3} E_u^b\rangle$, соответственно. Линии поглощения с максимумами на 17260, 20140, 16140 и 19300 см^{-1} являются колебательными повторами. Определены частоты локальных колебаний парного центра в основном $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+5} E_u\rangle$ и возбужденных состояниях $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+3} E_u^a\rangle$, $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+3} E_u^b\rangle$, равные $580 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $540 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, $530 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

5. По температурной зависимости интегральной интенсивности линий поглощения парного центра определена энергетическая схема уровней основного состояния пары. Установлено, что для описания температурной зависимости необходим учет ян-теллеровской природы фрагмента $[\text{CrF}_6]^{4-}$ парного центра. Определены параметры обменного взаимодействия в основном состоянии $J = -14.9 \pm 0.4 \text{ см}^{-1}$ и возбужденном $|\text{Cr}^{3+4} A_2, \text{Cr}^{2+3} E_u^a\rangle$ состоянии $J^* = 50 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, а также энергетический зазор между ян-теллеровскими

минимумами адиабатического потенциала парного центра $\Delta_L=340\pm 20$ см⁻¹. Анализ обменных взаимодействий в паре Cr³⁺-Cr²⁺ на основе микротехники позволил оценить интеграл переноса e_g-электрона по σ -орбиталям промежуточного иона фтора $t_{vv}=3550\pm 200$ см⁻¹. Отмечены некоторые особенности переходной области двойной обмен – суперобмен. В частности, показано, что учет сильного электронно-колебательного взаимодействия в парном центре смешанной валентности с миграцией заряда между ионами приводит к изменению характера кинетического обменного взаимодействия в основном состоянии от двойного обмена на ферромагнитному суперобмену.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I., Tsvetkov A.I., Yusupov R.V. Double exchange between chromium ions in KZnF₃:Cr³⁺,Cr²⁺ crystal // SPIE Proceedings / Eds.A.I.Ryskin and V.F.Masterov. – 1996. – V.2706. – P.50-56.
2. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И., Просвирнин С.Ю., Юсупов Р.В. Микроструктура парных центров Cr³⁺-Cr²⁺ в кристалле KZnF₃ // ЖЭТФ. – 1998. – Т.114. – Вып.4(10). – С.1421-1429.
3. Никитин С.И., Юсупов Р.В., Еремин М.В., Силкин Н.И., Просвирнин С.Ю. Электрополевой эффект в паре ионов смешанной валентности Cr³⁺-Cr²⁺ в кристалле KZnF₃ // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т.68. – Вып.2. – С.147-150.
4. Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I., Prosvirnin S.Yu., Yusupov R.V. Mixed valence pair center of Cr²⁺-Cr³⁺ ions in KZnF₃ crystal // Proceedings of the XIV International Symposium on Electron-Phonon Dynamics and Jahn-Teller Effect / Eds. G.Bevilacqua, L.Martinelli and N.Terzi. – World Scientific Publishing. – 1999. – P.160-168.
5. Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I., Prosvirnin S.Yu., Yusupov R.V. Assignment of Excited States of Cr³⁺-Cr²⁺ Ions Pair Coupled by Double Exchange // Abstracts of 4th International School on Excited States of Transition Elements. – 1997. - Duczniaki Zdroj, Poland. – P.P77.
6. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И., Просвирнин С.Ю., Юсупов Р.В. Парные центры ионов хрома смешанной валентности в кристалле KZnF₃ // Тезисы XVI международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники". – 1998. – Москва. – С.385.
7. Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I., Prosvirnin S.Yu., Yusupov R.V. Mixed Valence Pair Center of Cr³⁺-Cr²⁺ Ions in KZnF₃ Crystal // Abstracts of XIV Jahn-Teller Symposium. – 1998. – Erice, Italy. – P.66.

8. Еремин М.В., Никитин С.И., Юсупов Р.В., Просвирнин С.Ю. Обменные взаимодействия в парном центре смешанной валентности Cr^{2+} - Cr^{3+} в кристалле KZnF_3 // Тезисы докладов Второй объединенной конференции по магнитоэлектронике (международной). – 2000. – Екатеринбург. – С.156.

Использованная литература:

1. Митрофанов В.Я., Никифоров А.Е., Черепанов В.И. Спектроскопия обменно-связанных комплексов в ионных кристаллах. – М.: Наука, 1985. – 144 с.
2. Фирсов Ю.А. Поляроны малого радиуса. Явления переноса // В сб. "Поляроны" под ред. Фирсова Ю.А. – М.: Наука. – 1975. – 424 с.
3. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И., Цветков А.И., Юсупов Р.В. Двойной обмен между ионами хрома в кристалле $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$ // П. в ЖЭТФ. – 1995. – Т.61. – №7. – С.599-602.
4. Каплянский А.А. Некубические центры в кубических кристаллах и их пьезоспектроскопические исследования // Оптика и спектр. – 1964. – Т.16. – №4. – С.602-614.
5. Никитин С.И. Спектроскопические и генерационные исследования кристаллов KZnF_3 , активированных ионами хрома. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Казань. – 1996.
6. Каплянский А.А., Медведев В.Н., Скворцов А.П. Исследование эффекта Штарка в бесфононных спектрах локальных центров в кристаллах с помощью метода моментов // Оптика и спектр. – 1970. – Т.29. – №5. – С.905-915.
7. Sabatini J.F., Salwin A.E., McClure D.S. High-energy optical-absorption bands of transition metal ions in fluoride host crystals // Phys.Rev.B. – 1975. – V.11. – N 10. – P.3832-3841.
8. Tanabe Y., Moriya T., Sugano S. Magnon-induced electric dipole transition moment // Phys.Rev.Lett. – 1965. – V.15. – P.1023-1025.
9. Eremin M.V., Rakitin Yu.V. Kinetic exchange at low charge transfer energies // J.Phys.C. – 1981. – V.14. – N 3. – P.247-253.



200